

等原子数CdSeナノ粒子の作製と構造安定性に関する研究

著者	野田 泰斗
号	51
学位授与番号	3791
URL	http://hdl.handle.net/10097/37459

氏 名	の だ や す と		
授 与 学 位	野 田 泰 斗		
学 位 授 与 年 月 日	博 士 (工 学)		
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	平 成 19 年 3 月 27 日		
研 究 科、専 攻 の 名 称	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項		
学 位 論 文 題 目	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 応 用 物 理 学 専 攻		
指 導 教 員	等 原 子 数 CdSe ナノ粒子の作製と構造安定性に関する研究		
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 粕 谷 厚 生	東 北 大 学 教 授 佐 久 間 昭 正	
	主 査 東 北 大 学 教 授 粕 谷 厚 生	東 北 大 学 教 授 松 岡 隆 志	

論 文 内 容 要 旨

1957年のアメリカ物理学会におけるファインマンの講話以来、微小な尺度領域で物質を制御する技術がさかんに研究されるようになった。微小な尺度領域で物質を制御することで、情報の高集積化や高速な計算が可能となり、生物や化学の基本問題に応えられることが期待される。さらに微小な、寸法 1nm 台以下の超微小領域では量子力学の法則によりエネルギー準位は離散化し、物質のさらに広範囲な性質を持つ可能性が高まる。超微小な領域で原子の配置の制御と均一な物質の大量作製ができるようになれば、その特異な性質を様々なことに応用できるようになると考えられる。

超微小領域の物質は原子気体を冷却し凝集させて作られるクラスターとして 1960 年代ごろから研究されてきた。クラスターは構成原子数を一つ増減するだけで安定性や物性が極端に変化し、バルクでは実現し得ない特性と構造を示すことが希ガスや単純金属、炭素といった限られた元素からなるクラスターで明らかになりつつあるが、作製環境である真空中から構成原子数を揃えて大量に抽出するのは非常に困難である。

近年、溶液法によって微小な物質であるナノ粒子が大量に合成されている。特に直接遷移型半導体である CdSe のナノ粒子は、大きさを変えるだけで可視光領域の全域にわたって発光波長を制御できることから、最も研究されているナノ粒子である。しかし、寸法は 5%程度の分散を持ち原子配置まで制御するにはいたっておらず、発光特性の理解や表面修飾による高機能化には原子数を揃えることで原子配置まで制御したナノ粒子が必要である。

こうした状況を踏まえて本研究では、構成原子数と化学量論比まで正確にそろえた 1nm 台の化合物半導体ナノ粒子、 $(\text{CdSe})_n$ を、巨視的な量の合成が可能な溶液法によって作製し、光学測定および X 線散乱を用い

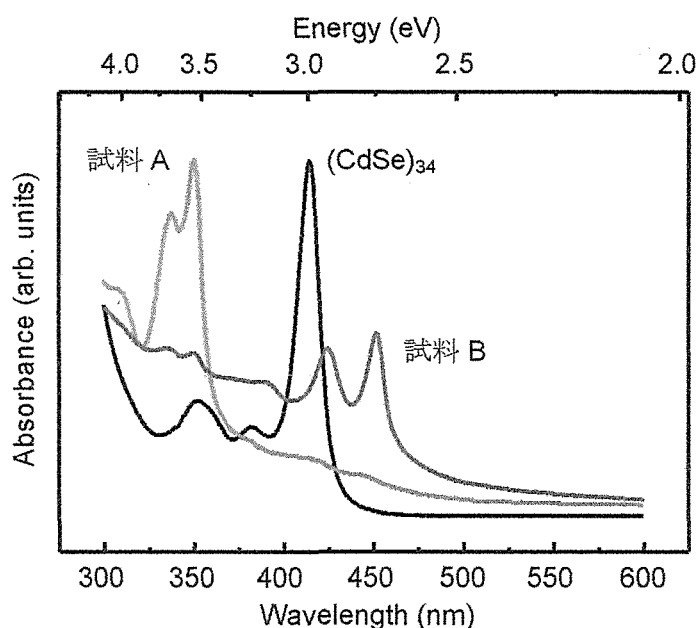


図 1 作製した CdSe ナノ粒子トルエン溶液の光吸収スペクトル。

て溶液中での成長過程を追跡し、原子数に依存した安定性を探索すると共に、構造を核磁気共鳴法により解析することを目的とした。

(I) CdSe ナノ粒子の作製

(CdSe)₃₄ ナノ粒子と他の 2 種類の CdSe ナノ粒子の作製方法は原料から異なる。まず CdSe₃₄ の作製法から述べる。蒸留水 19ml に 0.05M の CdSO₄ 水溶液 1ml とメタノール 10ml を加えて混合し、そこにオクチルアミン 2.5ml を添加してよく攪拌する。つぎに Na₂SeSO₃ 水溶液を 10ml 加えて混ぜ合わせた後にトルエン 30ml をすばやく加えよく振り混ぜる。暗所にて室温で静置するとトルエン溶液中に(CdSe)₃₄ ナノ粒子が 1 日かけて成長する。

次に他の 2 種類のナノ粒子の作製法を述べる。両者とも(CdSe)₃₄ トルエン溶液を原料とする。粒子 A は (CdSe)₃₄ トルエン溶液にオクチルアミンを 2:1 の比率で混合し、室温で攪拌し続けると 1 日たらずして図 1 に示すような波長 350nm に鋭い吸収ピークが見られるようになり、(CdSe)₃₄ よりも小さな粒子が成長する。粒子 B は (CdSe)₃₄ トルエン溶液にオクチルアミンを 2:1 の比率で混合し、昇温して 60 度で攪拌し続けると、1 ヶ月ほどで図 1 に示すような鋭い吸収ピークが波長 450nm の位置に(CdSe)₃₄ よりも大きな粒子が成長する。

粒子 A, B の質量スペクトルを測定したところ、粒子 A では $n=13$ にピークが出現し、その強度は(CdSe)₃₄ のときに見られるピークと比べて相対的に増大したが、粒子 B では相対的に強度が増大したピークは見られなかった。このため、粒子 A を(CdSe)₁₃ とし、粒子 B を(CdSe)_x と判定した。

(II) 成長過程の追跡と安定性の探索

ナノ粒子に原子を一つずつ付加する過程とナノ粒子から原子を一つずつ消去する過程におけるナノ粒子の存在を調べることによりナノ粒子の安定性が解析可能である。付加過程はナノ粒子の成長過程に相当する。消去過程はナノ粒子を光エッチングすることで達成できる。光エッチングとは酸素存在下で光照射により金属カルコゲナイド半導体が酸化溶解する現象である。これによりナノ粒子の構成原子数を減少させ、安定性の原子数に対する依存性を調査した。

この粒子の原子数に依存する安定性を探るためにナノ粒子の成長過程を光吸収測定と X 線小角散乱により追跡した。(CdSe)₃₄ の成長過程の吸収スペクトルは、原料を混交した直後から 380nm 付近に肩が観測され、その肩は時間とともに高波長側へ移動しながら鋭さを増し、一日後には強度が最大かつ半地幅は最小となって 415nm でとまる。これは時間とともに粒径が増大し、一両日で(CdSe)₃₄ に揃ったと解釈できる。成長過程にあるトルエン溶液を X 線小角散乱で測定したところ、この成長過程の間に散乱スペクトルは粒径が増大したことを示した。粒子を球形と仮定すると、1nm から 2nm に成長したとの解析結果を得た。また(CdSe)₁₃ と(CdSe)_x の成長過程も追跡した。オクチルアミンを(CdSe)₃₄ トルエン溶液に添加したところから追跡したところ、両粒子とも吸収ピークの位置は成長時間に依存せず、ピーク強度は時間ともに増大した。これは(CdSe)₃₄ が徐々に成長していったのとは異なり、最初からその大きさの粒子が誕生し濃度が高くなったことを示している。X 線小角散乱スペクトルにはナノ粒子が配列した超格子によるピークが観測され、それより大きさはそれぞれ 1.5nm と 1.7nm と見積もられた。

光エッチングにより構成原子数を減少させ光吸収測定を行ったところ、3 種類とも吸収ピークの位置はほとんど低波長側へ移動せずに強度が減少した。これは、半導体バルク微粒子を光エッチングした結果と大きく異なる。バルクの場合、吸収スペクトルは連続的に低波長側へ移動し強度はほとんど変化しないことから、原子を減らしても粒子は安定に存在することを示している。このことから、ナノ粒子は特定の原子数の安定性が極めて高いことが確認でき、バルクと異なる構造であることが強く示唆される。

(III) 固体 NMR による構造解析

作製した CdSe ナノ粒子は周期的配列を持たない上に配向して単結晶化せず、大きさが 1nm 大と極めて小さいため透過型電子顕微鏡や X 線回折による構造解析は極めて困難である。そのため不規則構造を持つ蛋白質の構造解析に多大な威力を発揮している NMR により構造解析を試みた。 ^{77}Se と ^{113}Cd はスピン 1/2 の NMR に適した核であるが、存在割合が低く感度が悪い上に高濃度溶液にすると凝集するため溶液 NMR 測定に適さない。そのためナノ粒子溶液からナノ粒子を抽出して固体化する必要があり、溶液中で大量に作製したためそれが可能となった。

溶媒から抽出した CdSe ナノ粒子は界面活性剤であるオクチルアミンにより囲まれている。オクチルアミンに含まれている水素原子は CdSe ナノ粒子の内部に存在しないため、 ^1H はナノ粒子の外部にだけ存在する。

多核 CP-MAS NMR は空間を通したプロトンとの直接の双極子-双極子相互作用により、豊富な ^1H から希薄な多核へ磁化を移し感度を向上させる。双極子-双極子相互作用の強さは距離の 3 乗に反比例し、 ^1H からの距離により NMR の信号強度は変化する。 ^1H はナノ粒子の外側だけに存在するため、表面に位置する原子と内部に位置する原子からの NMR 信号を区別することが可能である。

(CdSe) $_{13}$ の ^{77}Se と ^{113}Cd NMR 測定では、閃亜鉛鉱構造であるバルク CdSe とは異なる位置に鋭い信号が一本のみ観測された。(CdSe) $_x$ の測定では、 ^{77}Se は二本、 ^{113}Cd では一本のみ観測された。 ^{77}Se NMR で高磁場側のピークの異方性が高いことと CP-MAS から強度が増大する時間が早いことから、ナノ粒子の表面を構成する Se からの信号である。(CdSe) $_{34}$ は ^{77}Se では 3 本、 ^{113}Cd では 1 本の鋭いピークが観測されたが、NMR 測定後の試料の光吸収スペクトルは線幅が広がってピークが消失し、吸収端は 500nm 程度に現れたことから、NMR 測定中に試料が変質した可能性がある。

以上のことから次のように結論した。

- ・ 構成原子数と化学量論比までそろえた 1nm 台のナノ粒子について、(CdSe) $_{34}$ 以外に試料 A と試料 B の 2 種類を溶液中で巨視的な量作製することができた。
- ・ 溶液中における成長過程を吸光測定と X 線小角散乱により追跡し、それぞれ決まった直径のナノ粒子に成長して行く過程を捕らえることに成功した。
- ・ 試料の直径は (CdSe) $_{34}$ の 1.7nm に対して試料 A が 1.5nm、B が 1.7nm と見積もられた。
- ・ 吸光測定では試料 A と B についてそれぞれ波長 350nm と 450nm に鋭いピークが観測され、量子閉じ込め効果によって原料 (CdSe) $_{34}$ のピーク位置 415nm からシフトした単一の試料に成長することが判明した。
- ・ (CdSe) $_{13}$ と (CdSe) $_x$ の乾燥試料について X 線回折測定を行い、直径はそれぞれ 1.36nm と 1.7nm と見積もられ、小角散乱の結果と良い一致を示した。
- ・ 核磁気共鳴の測定ではバルク結晶から大きくずれた位置に数本の鋭いピークを観測し、試料が高い単一性と対称性を持つことがわかった。原子配列の解析結果として、大きな異方性及び緩和時間とプロトンとの強い相関から Se が粒子の外側を占め、球形に近い殻状に配列していると解釈した。その内部を残りの Se 及び Cd が占める。質量分析結果とも併せて、試料 A は (CdSe) $_{34}$ が分解して生成する (CdSe) $_{13}$ と同定した。試料 B は (CdSe) $_{34}$ 溶液を 60°C で長時間放置するだけでも生成することから (CdSe) $_{34}$ の凝集過程を通してできる新たな選択的に安定な単一粒子と判定した。

論文審査結果の要旨

本研究では粒径が1nm 台と極めて小さく原子数まで揃った等原子数の CdSe ナノ粒子を、最近合成が報告されていた $(\text{CdSe})_{34}$ 以外に複数種類作製した。これによりナノ粒子が極めて小さくなると安定性が原子数 n にまで依存するほどに鋭く顕著となり、特定の原子数でのみ化学量論比まで揃えて選択的に成長することを始めて明らかにした。しかもこの合成を液中で行った為に巨視的な量を作製することが可能となり、成長過程及び構造をX線回折及び核磁気共鳴などの精密な分光学的方法により解析することが出来た。試料作製は $(\text{CdSe})_{34}$ のトルエン溶液を原料として界面活性剤を適量添加し、室温及び 60°C において A と B の2種類の $(\text{CdSe})_n$ を選択的に成長させることができた。先ず成長過程を吸光測定とX線小角散乱により追跡した。吸光測定では試料 A と B についてそれぞれ350nm と450nm に鋭いピークが観測され、量子閉じ込め効果によって原料 $(\text{CdSe})_{34}$ のピーク位置 415nm からシフトした単一な試料であることがわかった。X線小角散乱では粒子が溶液中で数時間をかけて決まった直径に向かって成長して行く過程を捕らえた。試料の大きさが揃っているために通常の小角散乱に加えて粒子同士が凝集して規則配列したことによって生ずる回折ピークも観測され、両結果の一致から小角散乱の解析法の信頼性までを確かめることが出来た。吸光及びX線のピーク位置から直径は $(\text{CdSe})_{34}$ の 1.5nm に対して試料 A が0.9nm, B が1.7nm と見積もられた。

核磁気共鳴ではバルク結晶から大きくずれた位置に数本の鋭いピークを観測し、試料が高い単一性と対称性を持つことがわかった。原子配列の解析結果として、大きな異方性及び緩和時間とプロトンピークとの強い相関から Se が粒子の外側を占め、球形に近い殻状に配列していると解釈した。その内部を残りの Se 及び Cd が占める。質量分析結果とも併せて、試料 A は $(\text{CdSe})_{34}$ が分解して生成する $(\text{CdSe})_{13}$ と同定した。試料 B は $(\text{CdSe})_{34}$ 溶液を 60°C で長時間放置するだけでも生成することから $(\text{CdSe})_{34}$ の凝集を通して出来る新たな選択的に安定な単一粒子と判定した。

差し渡しが1nm の空間は原子が数十個結合して材料としての機能を示し始める大きさであり、原子と固体の狭間にあつてバルク結晶では実現せぬ構造と特性を有する最小の素子単位としてナノサイエンス及びテクノロジーが求める未開の物質相を形成する領域である。この究極に微小な物質群について光学的にも実用化が期待される II-VI 族化合物半導体の一つである CdSe が $(\text{CdSe})_{13}$ 、 $(\text{CdSe})_{34}$ 、等の安定な分子性ナノ粒子として合成できることを世界で始めて見出し単離して特異な物性を明らかにしました。この発見によって困難とされて来た化学組成と原子数までを正確に揃えた単一なナノ粒子を量産して精密な構造と物性の解析から材料化までが可能となる手法を開拓したことになる。このような機能性1nm 粒子が原子数の精度で単離出来ることは強く望まれながらも全く報告がなく、II-VI 族半導体に限らず一般の広範な化合物に適用可能な点で意義深い。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。